Ueber die

Darstellung gemischt-halogensubstituirter

Aldehyde

und ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Neumeister

aus Berlin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1882.

Um einen Acetaldehyd darzustellen, in dessen Methylgruppe die Wasserstoffatome durch Brom und Chlor zugleich substituirt sind, also eine der zwischen dem Chloral und Bromal stehenden Verbindungen von der Zusammensetzung $\begin{matrix} C\,Cl_2\,Br \\ C\,H \\ O \end{matrix}$ und $\begin{matrix} C\,Cl\,Br_2 \\ C\,H \\ O \end{matrix}$, scheinen die beiden zunächst liegenden Wege, nämlich der theilweise Austausch von Chloratomen im Chloral gegen Brom oder von Bromatomen im Bromal gegen Chlor, nicht anwendbar zu sein.

Bei dem Versuche, im Chloral durch Erhitzen desselben mit Bromkalium im zugeschmolzenen Glasrohr die Chloratome theilweise durch Brom zu substituiren, beobachtet man nur eine eigenthümliche Zersetzung des ersteren.

Bromkalium wirkt nämlich, ohne sich selbst an der Reaction zu betheiligen, auf Chloralhydrat ähnlich wie die Alkalien, nur wird hier neben Chloroform nicht ameisensaures Salz, sondern Kohlenoxyd und Wasser erzeugt.

$$\begin{matrix} C\,Cl_3 \\ C\,H \\ C\,OH \\ OH \end{matrix} + Br\,K = C\,H\,Cl_3 + CO + H_2O + Br\,K.$$

Die andere Möglichkeit zur Darstellung der erwähnten Verbindungen scheint in der Einwirkung von freiem Chlor auf Bromal vorzuliegen. In der That ist eins der Endproducte bei dieser Reaction Chloral und treten als Zwischenglieder hierbei jedenfalls gemischt-halogensubstituirte Aldehyde auf. Doch konnte auch dieses Verfahren wegen der nothwendig werdenden Trennung der gewünschten Verbindungen von den übrigen Producten, sowie beider von einander, keineswegs geeignet erscheinen, grössere Mengen der letzteren darzustellen.

Dagegen bieten einige Aldehydderivate einen Weg, um beide Verbindungen rein und getrennt von einander zu erhalten. Es sind dies die gechlorten Acetale. Es werden nämlich im Mono- und Dichloracetal das eine bezw. die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome der Methylgruppe mit Leichtigkeit bei Einwirkung von freiem Brom durch dieses substituirt.

Und zwar verläuft die Reaction in der Weise, dass sich im ersten Stadium Bromwasserstoffsäure bildet, welche dann ihrerseits mit einer der beiden Oxaethylgruppen so in Wechselwirkung tritt, dass neben Chlorobromalalkoholat bezw. Bromochloralalkoholat Aethylbromid entsteht:

$$C\begin{matrix} CClH_2 \\ H \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2Br_2 = 2BrH + C\begin{matrix} CClBr_2 \\ H \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Monochloracetal.

$$= C\begin{matrix} CClBr_2 \\ H \\ OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + BrC_2H_5 + BrH$$

Chlorobromalalkoholat.

$$C\begin{matrix} CCl_2H \\ H \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + Br_2 = BrH + C\begin{matrix} CCl_2Br \\ H \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Dichloracetal.

$$= C\begin{matrix} CCl_2Br \\ H \\ OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Br$$

Bromochloralalkoholat.

Darstellung des Bromochlorals.

Das hierzu als Ausgangsmaterial dienende Dichloracetal wurde in grösserer Menge leicht durch anhaltendes Ein-

leiten eines Chlorstroms in 80 % tigen Alkohol gewonnen. Die Reaction ist durch starkes Kühlen mittelst Eiswassers zu mässigen, nur zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu unterstützen. Sie ist beendet, wenn salzsaure Dämpfe nicht mehr in grosser Menge entweichen, dagegen freies Chlor auszutreten beginnt.

Hierauf wird bis 160° abdestillirt und das Zurückbleibende wiederholt mit Wasser geschüttelt, bis sich nichts mehr löst. Die schliesslich bleibende ölige Flüssigkeit enthält in dem zwischen 175° und 185° Uebergehenden wesentlich Dichloracetal. Es ist diese Fraction zu weiterer Behandlung hinreichend rein.

Auf diese Weise wurden aus je 6 Kgr. Alkohol 700 bis 900 Gramm Dichloracetal gewonnen.

Eine Bildung von Trichloracetal ist hierbei nicht beobachtet worden.

Das Bromiren des Dichloracetals wird ohne Zusatz von Jod leicht so bewerkstelligt, dass man in die am aufrecht stehenden Kühler auf 50° erwärmte Flüssigkeit Brom (zweckmässig mit Hülfe eines durch den Kork ragenden Scheidetrichters) in kleinen Portionen einträgt, bis dieselbe bei allmählich bis auf 100° gesteigerter Temperatur nicht mehr durchsichtig wird. Es entweicht während der Reaction Bromwasserstoffsäure in Menge.

Indessen erstarrte nach dem Ueberdestilliren keine Fraction des erhaltenen Products. Als Grund hiervon wurde die noch stark saure Reaction des Liquidums erkannt.

Infolge dessen wurde, um die Bromwasserstoffsäure zu entfernen, zunächst bis 100° abdestillirt und dann die zurückbleibende Flüssigkeit durch Calciumcarbonat unter Erwärmen neutralisirt. Die nunmehr zwischen 116 und 130° übergehende farblose Fraction erstarrte bald zu einem Brei von weissen Krystallen, welche sich in einer Kältemischung noch vermehrten. Diese sind wesentlich als das Alkoholat des Bromochlorals anzusprechen.

Das zwischen 50 und 100° Uebergegangene wurde zur Entfernung des darin gelösten Broms mit Natronlauge

geschüttelt. Die sich hierauf farblos absetzende Flüssigkeit siedete constant bei 41°. Sie war reines Bromaethyl, eine Thatsache, welche den vorhin erwähnten Verlauf der Reaction des Broms auf Dichloracetal beweist.

Die erhaltenen Krystalle wurden durch Absaugen und Auspressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt. Die Analyse ergab etwas zu viel Brom + Chlor auf das Alkoholat berechnet. Es musste also angenommen werden, dass das Product durch etwas Hydrat verunreinigt war.

Um einen reinen Körper zu erhalten, wurden die Krystalle geschmolzen und in kleinen Portionen in das doppelte Volumen conc. Schwefelsäure eingetragen, welche das Bromochloral unter Bildung von Aethylschwefelsäure frei machen musste. Nach längerem Stehen wurde die unten abgeschiedene klare Schicht im Scheidetrichter vom Uebrigen getrennt und mit der molekularen Menge Wasser versetzt, mit dem sie sich unter starker Wärmeentwickelung zu Bromochloralhydrat vereinigte. Dieses wurde zu weiterer Reinigung zwischen Fliesspapier gepresst, aus Chloroform umkrystallisirt, getrocknet und analysirt.

Und zwar ergaben 0,5772 Gr. Substanz mit Bleichromat und schliesslich im Sauerstoffstrom verbrannt 0,2472 Gr. CO_2 = 0,06741 C und 0,0896 H_2O = 0,00995 H.

Ferner wurden 1,5130 Gramm Substanz mit chlorfreiem CaO geglüht und in der salpetersauren Lösung des Chlor und Brom mit Silbernitrat gefüllt. Hieraus ergaben sich 1,0797 Gr. Chlor und Brom.

Berechnet:		Gefunden:
Brom + Chlor	= 71,9	71,3
Kohlenstoff	= 11,4	11,6
Wasserstoff	= 1,4	1,7
Sauerstoff	= 15,3	
	100,0.	

Die aus den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel C_2 H_3 O_2 Br Cl_2.

Dass die zuerst erhaltenen Krystalle wesentlich das Alkoholat waren, zeigte der Nachweis der Aethylschwefelsäure, welche beim Behandeln ersterer mit conc. Schwefelsäure neben Bromochloral entstand.

Das **Bromochloral** $\left(\begin{matrix} C\ Br.\ Cl_2 \\ C\ H \\ O \end{matrix}\right)$

selbst ist eine farblose bei 126° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,9176 (bei 15°) und besitzt noch im verstärkten Maasse wie das Chloral einen intensiven, stark zu Thränen reizenden Geruch. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Ganz rein und beim Abschluss der Feuchtigkeit lässt es sich unbegrenzt lange ohne Veränderung aufbewahren, nur färbt es sich, längere Zeit dem Tageslichte ausgesetzt, allmählich gelblich.

Dagegen giebt sich, wenn man die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt, der aldehydartige Character derselben durch baldigen Uebergang in eine polymere dem Metachloral entsprechende Verbindung kund.

Dieses **Metabromochloral**

ist eine feste, amorphe, porcellanähnliche, vollständig geruchlose Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen auf 270° geht es wieder in Bromochloral über.

Erwärmt man Bromochloral mit Schwefelsäure, welcher man vortheilhaft etwas rauchende Schwefelsäure zusetzt, bis sich gerade schweflige Säure zu entwickeln beginnt und lässt die so behandelte Mischung einige Stunden stehen, so scheiden sich hieraus beim Verdünnen mit Wasser Krystalle ab, welche dem von Städeler[1]) und Kekulé[2]) beobachteten Chloralid entsprechen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 101; 106, 253.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 105, 293.

Dieses **Bromochloralid**
ist in Wasser vollständig unlöslich, ebenso in Aether, dagegen löst es sich in erwärmtem Alkohol, worin es durch Behandlung der Lösung mit Thierkohle von anhaftenden Verunreinigungen getrennt werden kann.

Es bildet dann nach dem Verdunsten des Alkohols schneeweisse zu Gruppen vereinigte stark glänzende Prismen, welche geruchlos sind und bei 122° ihren Schmelzpunct haben.

Es ist dieser Körper nach dem Vorgange Wallachs[1]) als der Bromodichloraethyliden-Aether der Bromodichlormilchsäure anzusprechen.

Bromochloralhydrat $\left(C\begin{matrix} C\,Br\,Cl_2 \\ H \\ OH \\ OH \end{matrix}\right)$

entsteht, wie oben angegeben, durch Vereinigung von Bromochloral mit der berechneten Menge Wasser. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer und nur beim Erwärmen in Chloroform. Aus letzterem krystallisirt es in weissen rhombischen Blättchen, welche bei 51° schmelzen. Es ist im hohen Grade hygroscopisch.

Bromochloralalkoholat $\left(C\begin{matrix} C\,Br\,Cl_2 \\ H \\ OH \\ OC_2\,H_5 \end{matrix}\right)$

wird wie das Hydrat gewonnen durch Digeriren von absolutem Alkohol und Bromochloral. Es ist eine bei 43° schmelzende, in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, welche sich gegen Lösungsmittel im Allgemeinen verhält, wie das Hydrat.

---

[1]) Berl. Chem. Ges. 9,545.

Bromochloralacetamid $\left(C \begin{matrix} C\,Br\,Cl_2 \\ H \\ OH \\ NH.\,CH_3.\,CO \end{matrix} \right)$

entsteht, wie die entsprechende Verbindung des Chlorals[1]) durch directe Vereinigung des Bromochlorals mit Acetamid als schön krystallinische Substanz. Der Schmelzpunct der Verbindung liegt bei 158°, ist dieselbe dagegen einmal geschmolzen, so liegt er niedriger.

Bromochloroform oder Dichlorbromomethan ($CH\,Br\,Cl_2$) entsteht durch Behandlung des in Wasser gelösten Hydrats mit Alkalien:

$$C \begin{matrix} C\,Br\,Cl_2 \\ H \\ O \end{matrix} + KOH = HCO\,(OK) + CH\,Br\,Cl_2.$$

Nach dem Abdestilliren und Trocknen der Substanz resultirt eine bei 91—92° siedende, farblose, dem Chloroform gleich riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,9254 (bei 15°).

Das Bromochloroform lässt sich im Dunkeln ohne Zersetzung aufbewahren, dem Tageslichte dagegen ausgesetzt, zersetzt es sich allmählich unter Abscheidung von Brom.

Darstellung des Chlorobromals.

Zu diesem Zweck wurde Monochloracetal nach der von Paternò[2]) angegebenen Methode, nämlich durch 7stündiges Kochen von wasserfreiem Dichloraether mit absolutem Alkohol, leicht in grösserer Menge dargestellt. Das hierauf zwischen 154 und 160° Uebergehende kann zu weiterer Verarbeitung dienen. Es wird leicht durch Zutröpfeln von Brom in Chlorobromal übergeführt. Die Flüssigkeit

---

[1]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 157, 243.

[2]) Paternò und Mazzara Gaz. chim. 3,254. Berl. Ber. 6,1202.

wird hier anfangs schon in der Kälte entfärbt, schliesslich steigert man, wie bei der Darstellung des Bromochlorals, die Temperatur bis auf 100°. Nach dem Abdestilliren erweist sich das unter 100° Uebergehende, nach Entfernung des Broms wie vorher, als reines Bromaethyl. Das über 100° Zurückbleibende wird mit Calciumcarbonat neutralisirt. Es ist wesentlich Chlorobromalalkoholat.

Beim Destilliren macht sich ein mit der Höhe ihrer Siedepunkte zusammenhängender Unterschied der Alkoholate des Bromochlorals und Chlorobromals geltend.

Wenn nämlich auch das Bromochloralalkoholat im Dampfzustande nicht stabil ist, so tritt diese Erscheinung doch weniger deutlich hervor, indem die dissociirten Componenten sich mit dem Uebergehen in den flüssigen Aggregatszustand wieder vereinigen. Es schliesst sich in dieser Beziehung dem Chloralalkoholat an.

Das Chlorobromalalkoholat dagegen verhält sich hierin wie das Alkoholat des Bromals. Es dissociirt sich wie letzteres schon vor Eintritt des Siedens. Beim Destilliren geht daher zunächst Alkohol über, worauf das Chlorobromal zwischen 148 — 149° folgt.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge Wasser versetzt und das entstandene Hydrat, nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier, analysirt.

Und zwar wurden 0,7707 Gr. Substanz mit chlorfreiem Ca O geglüht, und in der salpetersauren Lösung das Chlor und Brom mit Silbernitrat gefüllt. Gefunden wurden 0,5882 Gr. Brom + Chlor = 76,3 %. (Berechnet 76,7 %.)

Das **Chlorobromal** $\begin{pmatrix} C\,Cl\,Br_2 \\ C\,H \\ O \end{pmatrix}$

ist eine dem Bromochloral in seinen äusseren Eigenschaften analoge Flüssigkeit, welche unzersetzt bei 148 — 149° siedet und bei 15° das spec. Gewicht 2,2793 besitzt.

Eine Polymerisation durch Zusammenbringen mit Schwefelsäure ist bei diesem Körper nicht beobachtet

worden. Es scheint auch in dieser Beziehung das Chlorobromal sich dem Bromal anzuschliessen.

Das **Chlorobromalhydrat** $\left(C \begin{matrix} C\,Cl\,Br_2 \\ H \\ OH \\ OH \end{matrix} \right)$

bildet kleine aber scharf ausgebildete Prismen, welche bei 51—52° schmelzen.

Das **Chlorobromalalkoholat** $\left(C \begin{matrix} C\,Cl\,Br_2 \\ H \\ OH \\ OC_2\,H_5 \end{matrix} \right)$

ist ein in feinen zu Nestern vereinten Nadeln krystallisirender Körper. Es schmilzt bei 46°.

Im Uebrigen verhalten sich die beiden zuletzt genannten Verbindungen wie die analogen des Bromochlorals.

Chlorobromalacetamid $\left(C \begin{matrix} C\,Cl\,Br_2 \\ H \\ OH \\ NH\,CH_3\,CO \end{matrix} \right)$

ist ein schön krystallinischer Körper, welcher bei 158° schmilzt, ohne die Erscheinung des Siedens zu zeigen. Ist die Verbindung einmal geschmolzen, so geht sie, wie die entsprechende Verbindung des Bromochlorals, schon bei 150—155° in den flüssigen Zustand über, namentlich, wenn man sie längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt.

Durch Zersetzung mit Alkalien entsteht wie vorher aus dem Chlorobromal

Chlorobromoform oder **Dibromchlormethan** ($C\,H\,Cl\,Br_2$).

Es besitzt das spec. Gewicht 2,4450 (bei 15°), bei 123 bis 125° siedet es nicht ohne spurweise Zersetzung und ist in seinen äusseren Eigenschaften dem Bromochloroform gleich.

Oxydation des Bromochlorals und Chlorobromals.

Hierdurch entstehen zwei dem Bromochloral und Chlorobromal analog halogensubstituirte Essigsäuren, welche in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zwischen der Trichlor- und Tribromessigsäure stehen.

Als Oxydationsmittel dient zweckmässig rauchende Salpetersäure. Zwei Theile der letzteren werden mit einem Theil Bromochloral beziehungsweise Chlorobromal vermischt und das Gemenge am aufrecht stehenden Kühler eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten scheiden sich bei längerem Stehen (vollständig nach 24 Stunden), falls die angewendete Salpetersäure concentrirt genug war, beide Säuren in Krystallen ab.

Bromdichloressigsäure ($C Cl_2 Br CO O H$)

scheidet sich aus conc. Salpetersäure in grossen wohlausgebildeten Prismen anscheinend des quadratischen Systems ab. Aus ersterer gewinnt man die Säure nach dem Abgiessen der Mutterlauge rein durch wiederholtes Pressen der Krystalle zwischen Fliesspapier. Der Schmelzpunkt liegt bei 64°, während sie bei 215° unter geringer Zersetzung siedet. In Folge dessen erscheint die Säure nach der Destillation in der Vorlage schwach röthlich gefärbt, indem sich vermuthlich spurweise Brom ausscheidet.

Doch erzeugt Silbernitrat, zur wässrigen Auflösung der destillirten Säure gesetzt, keine Trübung von Bromsilber.

Durch Auspressen zwischen Fliesspapier wird die Säure wieder vollständig farblos.

Sie ist stark hygroscopisch, raucht in Folge dessen an der Luft und ist sehr leicht zerfliesslich.

Ihr Geruch ist stechend, auf die Haut gebracht erzeugt sie Brandblasen wie die Trichloressigsäure.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich, nur aus absoluter Salpetersäure lässt sie sich, wie oben gezeigt, in Krystallen erhalten.

Auch in Chloroform ist sie, doch nur beim Erwärmen, löslich.

Durch Kochen der wässrigen Lösung zersetzt sich die Säure leicht, man beobachtet die Bildung von Bromochloroform unter Entweichen von Kohlensäure.

$$C\,Cl_2\,Br\,CO\,O\,H = C\,H\,Cl_2\,Br + CO_2.$$

Gegen wässrige Alkalien ist die Säure in der Kälte beständig, beim Kochen dagegen wird sie ebenfalls leicht zersetzt.

$$C\,Cl_2\,Br\,CO\,O\,K + KOH = C\,H\,Cl_2\,Br + CO_3\,K_2.$$

Zweckmässig wendet man zu diesem Nachweis Ammoniak an, um eine weitere Zersetzung des nascirenden Bromochloroforms zu verhindern.

Metallisches Zink wird durch die wässrige Lösung der Säure nach längerem Stehen in der Kälte gelöst und zwar ohne Entwickelung von Wasserstoff. Aus dieser sauren Lösung schlägt SH_2 alles Zink als Schwefelzink nieder.

Es scheint die Bromdichloressigsäure sich bei dieser Auflösung von Zink ähnlich der Trichloressigsäure zu verhalten, wo sich neben Chlorzink dichloressigsaures Zink bildet.

Nur ist es hier das Bromatom, welches eliminirt wird und sich mit dem Zink verbindet, während der Wasserstoff der Corboxylgruppe für das Bromatom in die Säure eintritt.

$$2C\,Cl_2\,Br\,CO\,O\,H + Zn_2 = Zn\,Br_2 + \begin{matrix} C\,Cl_2\,H\,CO\,O \\ C\,Cl_2\,H\,CO\,O \end{matrix} \diagdown\!\diagup Zn.$$

Zum Nachweis des gebildeten $Br_2\,Zn$ wurde die wässrige Auflösung der Zinksalze mit Silbernitrat versetzt, der erhaltene gelbliche, in Ammon schwer lösliche Niederschlag, getrocknet und mit gepulvertem Kaliumbichronat zusammengerieben. Diese Mischung in einer Retorte unter Zusatz von conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt, entwickelte ein braunrothes Gas, welches, in Ammonflüssigkeit geleitet, sich unter Entwickelung von Stickstoff auflöste, ohne die geringste Färbung hervorzurufen.

Durch Neutralisiren der Säure mit den kohlensauren

Salzen der Basen oder den Metalloxyden erhält man ihre Salze, welche mit wenigen Ausnahmen schön krystallisiren.

Jede Temperaturerhöhung der wässrigen Salz-Lösungen ist zu vermeiden, man muss sie daher, um eine Zersetzung zu verhindern, im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten.

Bromdichloressigsaures Kali ($Br\,Cl_2\,CO\,OK + 3\,H_2\,O$) bildet schöne lange rhombische Prismen, welche nach längerem Stehen an der Luft verwittern.

In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, leichter in warmem, doch tritt in der erwärmten wässrigen Lösung sehr bald Zersetzung ein, unter Ausscheidung von Bromochloroform und Bildung von Kaliumcarbonat, welches letztere sich durch die alkalisch werdende Reaction der Lösung kund giebt. Weniger leicht als in Wasser löst es sich in Alkohol, auch in vielem Aether ist es löslich.

Das Salz verliert einen Theil seines Krystallwassers beim Erhitzen im Luftbade auf 100°, den Rest beim Erhitzen auf 120°. Erhitzt man stärker, so tritt allmählich Zersetzung ein, welche bei 165° vollständig wird, indem sich deutlich Bromdämpfe entwickeln.

Krystallwasserbestimmung: 0,8007 Gr. Substanz verloren bis 120° erhitzt 0,1793 Gr. = 18,3 % H_2O (3 H_2O entsprechen 18,0 %). Metallbestimmung: 0,8007 Gr. des wasserfreien Salzes geben 0,2768 Gr. $K_2\,SO_4$ = 0,1240 K = 15,5 %. (Berechnet wurden 15,8 %.)

Bromdichloressigsaures Natron

($C\,Br\,Cl_2\,C\,OO\,Na + 5\,H_2O$)

krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen Tafeln, welche an der Luft stark verwittern. Es ist in Alkohol noch leichter löslich als das Kalisalz, auch in Aether löst es sich ziemlich leicht. In Folge seines grossen Wassergehaltes schmilzt es in demselben bei 100°, wobei ein Theil des Wassers fortgeht, doch wird es erst bei 120° vollständig wasserfrei. Das trockne Salz scheint bis zum Erwärmen auf 189° beständig zu sein, wo plötzliche Zersetzung unter starker Dampfentwickelung eintritt.

Krystallwasserbestimmung: 0,9475 Gr. der lufttrocknen Substanz verloren im Luftbade bis 120° erhitzt 0,2657 Gr. = 28,0 % H_2O. (Berechnet wurden 5 H_2O = 28,1 %.)

Bromdichloressigsaures Blei

$$\begin{pmatrix} C\ Br\ Cl_2\ CO\ O \\ C\ Br\ Cl_2\ CO\ O \end{pmatrix} Pb + H_2O$$

in Wasser bedeutend schwerer löslich als das Kali- und Natronsalz, scheint von allen Salzen der Bromdichloressigsäure die am schärfsten ausgebildeten Krystalle zu bilden. Es sind grosse zu Bündeln vereinigte stark glänzende Prismen, welche aus der nur wenig eingedunsteten Lösung anschiessen. Die Krystalle sind selbst bei längerem Liegen an der Luft beständig, nur färben sie sich, dem Tageslichte ausgesetzt, röthlich, ohne indessen ihren Glanz zu verlieren. Das Salz ist in kaltem Alkohol unlöslich, ebenso in Aether, in heissem Alkohol löst es sich sehr schwer.

Schon bei 100° entweicht das Krystallwasser, während die vollständige Zersetzung schon bei 110° eintritt.

Krystallwasserbestimmung: 1,6175 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0425 Gramm = 2,6 % H_2O (1 H_2O entspricht 2,51 %).

Von den übrigen Salzen wurde noch das Ammon und Zinksalz dargestellt.

Ersteres krystallisirt in langen feinen Nadeln, während letzteres strahlige krystallinische Aggregate bildet. Beide Salze sind stark hygroscopisch, sie zerfliessen daher nach kurzem Stehen an der Luft und gehen schliesslich wieder in Lösung.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Kalisalzes eine Solution von Quecksilberoxydulnitrat, so fällt bromodichloressigsaures Quecksilberoxydul als weisser amorpher Niederschlag zu Boden.

Die wässrige Lösung des Silbersalzes zersetzte sich, dem Tageslichte ausgesetzt, schon nach kurzer Zeit unter Ausscheidung von Bromsilber. Das Kalk- und Baryt-Salz konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Bromdichloressigsaures Aethyl ($C\,Br\,Cl_2\,CO\,O\,C_2\,H_5$).

Die Bromdichloressigsäure löst sich in Alkohol unter starker Temperaturerniedrigung. Leitet man in diese Lösung einen Strom von Salzsäure-Gas bis zur Sättigung, so entsteht der Aethyläther der Säure, welcher in Wasser gegossen, als hierin unlösliche ölige Flüssigkeit zu Boden fällt.

Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium siedet dieser Aether ohne Zersetzung bei 188 bis 189°.

Er ist farblos und besitzt einen schwach pfeffermünzartigen Geruch.

Bromdichloracetamid ($C\,Br\,Cl_2\,CO\,NH_2$).

Es entsteht aus bromdichloressigsaurem Aethyl durch anhaltendes Schütteln desselben mit concentrirter Ammoniaklösung unter schwacher Wärmeentwickelung, indem es sich als in der Flüssigkeit unlöslicher weisser Krystallbrei zu Boden setzt.

In Wasser ist dieser Körper unlöslich. In Alkohol mässig leicht löslich und krystallisirt aus demselben in scharf ausgebildeten rechtwinkligen Tafeln. Sehr leicht löslich ist es in Aether, unlöslich dagegen in Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 139°, während es bei 253 bis 255° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Chlordibromessigsäure ($C\,Cl\,Br_2\,CO\,O\,H$)

krystallisirt aus conc. Salpetersäure in rhombischen Blättchen, welche von der Mutterlauge wie bei der soeben beschriebenen Säure getrennt werden. Sie schmilzt bei 89° und siedet zwischen 232—234° unter theilweiser Zersetzung.

In der Vorlage erscheint die destillirte Säure intensiv roth gefärbt, giebt in diesem Zustande mit Silberlösung versetzt eine Trübung von Bromsilber und erzeugt, mit Chloroform geschüttelt, eine deutliche Bromfärbung. Dem-

nach ist diese Säure im Dampfzustande weniger beständig als die Bromdichloressigsäure, presst man sie jedoch zwischen Fliesspapier aus, so wird auch sie wieder vollständig farblos.

Auch in ihrem chemischen Verhalten scheint diese Säure unbeständiger als die vorher beschriebene.

So wird sie durch Kalilauge schon in der Kälte allmählich zersetzt unter Bildung von Chlorobromoform.

Die concentrirte wässrige Lösung der Säure löst wie die der Bromdichloressigsäure metallisches Zink unter deutlicher Wärmeentwickelung auf, ohne dass eine Wasserstoffentwickelung hierbei wahrzunehmen ist.

Hierbei entsteht thatsächlich Bromzink, nicht eine Spur von Chlorzink, was nach dem Füllen mit Silbernitrat durch die bekannte Reaction mit Kaliumbichromat wie oben nachgewiesen wurde.

Wahrscheinlich geht diese Reaction analog wie bei der Bromdichloressigsäure vor sich, so dass zugleich das Zinksalz der von Cech und Steiner[1]) beschriebenen Chlorobromessigsäure entsteht nach folgender Gleichung:

$$2\ \begin{matrix}C\,Cl\,Br_2\\CO\,OH\end{matrix} + Zn_2 = Zn\,Br_2 + \begin{matrix}C\,Cl\,Br\,H\\CO\,O\\CO\,O\\C\,Cl\,Br\,H\end{matrix}\!\!>\!Zn.$$

Indessen lässt sich mit Schärfe dieser Vorgang nicht nachweisen, indem das im Filtrat vom gefällten Bromsilber neben Chlor gefundene Brom sowohl aus der Chlorobromessigsäure, als aber auch aus einem Theil der nicht mit dem Zink in Reaction getretenen Chlordibromessigsäure resultiren kann.

In ihren äusseren Eigenschaften ist die Chlordibromessigsäure der vorher beschriebenen Säure analog, sie ist stark hygroscopisch, besitzt einen stechenden Geruch und erzeugt, auf die Haut gebracht, Brandblasen.

[1]) Berichte der Berl. chem. Ges. 8,1174.

Ihre Salze sind gegen Temperaturerhöhung noch empfindlicher als die der Bromdichloressigsäure, um dieselben zu gewinnen, müssen ihre wässrigen Lösungen wie vorher unter der Luftpumpe eingedunstet werden.

Bei der Darstellung der Alkalisalze hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Lösungen derselben nie alkalisch werden dürfen, da sonst spurweise Zersetzung eintritt, es ist sogar zweckmässig, die Lösungen schwach angesäuert unter die Luftpumpe zu bringen.

Chlordibromessigsaures Kali ($C\,Cl\,Br_2\,CO\,OK + 2H_2O$) krystallisirt in breiten glänzenden Prismen, welche luftbeständig sind, aber bei längerem Stehen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verwittern. Gegen Lösungsmittel verhält es sich im Allgemeinen wie das Kalisalz der Bromdichloressigsäure, in Aether dagegen ist es unlöslich.

Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 90°, erhitzt man nur etwas stärker, so tritt theilweise Zersetzung ein, welche sich durch Gelbfärbung kundgiebt. Vollständige Zersetzung tritt unter Abgabe von Bromdämpfen bei 115° ein.

Krystallwasserbestimmung: 0,5210 Gramm Substanz verloren im Luftbade auf 90° erhitzt 0,0583 Gramm Wasser = 11,1 %. (2 H_2O entsprechen 11,0 %.)

Metallbestimmung: 0,4200 Gramm des wasserhaltigen Salzes ergaben 0,1132 Gramm Kaliumsulfat = 0,0507 Gramm = 12,0 % Kalium. (Berechnet wurden 11,94 % Kalium.)

Das Chlordibromessigsaure Natron bildet kurze Nadeln, welche an der Luft zerfliessen, noch leichter zerfliesslich ist das Zinksalz, welches strahlige Aggregate bildet.

Das Kalksalz krystallisirt in feinen Nadeln, welche luftbeständig sind.

Chlordibromessigsaures Blei.

$$\left(\begin{matrix} C\ Cl\ Br_2\ CO\ O \\ C\ Cl\ Br_2\ CO\ O \end{matrix}\right) > Pb. + H_2O)$$

Es schiesst aus mässig eingedunsteter Lösung in feinen zu derben Warzen gruppirten Nadeln an, welche über Schwefelsäure auch bei längerem Stehen ihr Krystallwasser nicht verlieren. In Alkohol löst es sich nur in der Wärme und fällt in der Kälte als fein krystallinischer Niederschlag wieder aus.

Bei 85° verliert es sein Krystallwasser, das wasserfreie Salz ist noch bei 100° unverändert, erst bei 125° zersetzt es sich unter Aufblähung und Abgabe von Dämpfen.

Krystallwasserbestimmung: 0,5840 Gramm Substanz verloren im Luftbade auf 85° erhitzt 0,0064 Gramm = 1,1% Wasser (1 H_2O entspricht 1,1%).

Chlordibromessigsaures Aethyl.

($C\ Cl\ Br_2\ CO\ OC_2\ H_5$.)

Dieser Aether wurde durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Sättigung dieser Lösung mit Salzsäuregas gewonnen. Nach dem Hineingiessen der Lösung in Wasser, worin der Aether unlöslich ist, kann man ihn hieraus gewinnen.

Er bildet eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 203° ohne Zersetzung siedet.

Chlordibromacetamid ($C\ Cl\ Br_2\ CO\ NH_2$)

entsteht durch längeres Schütteln des eben beschriebenen Aethylaethers mit Ammoniaklösung.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol, woraus es in kleinen glänzenden und scharf ausgebildeten quadratischen Tafeln krystallisirt, welche bei 125° ihren Schmelzpunkt haben.

Vergleicht man die Siedepunkte des Chlorals, Bromochlorals, Chlorobromals und Bromals, so zeigt sich, dass dieselben mit der vermehrten Substitution des Chlors durch Brom ziemlich regelmässig steigen; und zwar beträgt die Differenz der Siedepunkte je zweier Glieder dieser Reihe annähernd 25%.

	Siedepunkte:	Spec. Gewichte:
Chloral . . .	99,6 (Nach H. Kopp)	1,5183 (bei 0°)
Bromochloral .	126	1,9176 (bei 15°)
Chlorobromal .	148—149	2,2793 (bei 15°)
Bromal . . .	172—173	3,34.

Eine gleiche Beziehung findet zwischen den Siedepunkten des Chloroforms, Bromochloroforms, Chlorobromoforms und Bromoforms statt. Und zwar beträgt hier diese Differenz gegen 30°.

	Siedepunkte:	Spec. Gewichte:
Chloroform . .	63,5	1,525 (0°)
Bromochloroform	91—92	1,9254 (15°)
Chlorobromoform	123—125	2,4450 (15°)
Bromoform . .	152 (nach Cahours)	2,9 (nach Loewig 2,13).

Beim Vergleich schliesslich der Siedepunkte der beiden beschriebenen Säuren mit denen der Trichlor- und Tribromessigsäure, ist auch hier eine Gesetzmässigkeit nicht zu verkennen. Es beträgt die Differenz der Siedepunkte je zweier Glieder dieser Reihe annähernd 17 Grad.

	Spt.
Trichloressigsäure	195—200
Bromdichloressigsäure . . .	215
Chlordibromessigsäure . . .	232—234
Tribromessigsäure	245—250.

Weniger regelmässig sind die Differenzen zwischen den Schmelzpunkten dieser vier substituirten Essigsäuren sowohl, als der übrigen sich entsprechenden Verbindungen, wenn auch hier die Schmelzpunkte im Allgemeinen mit wachsendem Bromgehalt steigen. Eine Ausnahme machen nur die Säureamide, von denen das Chlordibromacetamid niedriger schmilzt als das Bromdichloracetamid.

Eine eigenthümliche Uebereinstimmung der Schmelzpunkte zeigen das Chloralacetamid, Bromochloralacetamid, Chlorobromalacetamid und Bromalacetamid.

Letzteres wurde, um diesen Vergleich anzustellen, durch Erhitzen von Bromalhydrat mit Acetamid und etwas Alkohol dargestellt. Nach dem Zusatze von Wasser krystallisirte das Bromalacetamid in rhombischen Blättchen heraus. Auch diese Verbindung schmilzt wie die 3 oben genannten bei 158°.

Anhang.

Bei der Seite 5 erwähnten Darstellung des Dichloracetals durch Einleiten von Chlorgas in verdünnten Alkohol, wurde eine Bildung von Trichloracetal nicht beobachtet.

Es entspricht diese Wahrnehmung den Ansichten, welche über die Bildung des Chlorals bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol die herrschenden sind, dass nämlich zunächst theilweise Aldehyd und Salzsäure entsteht, letztere dann Chloraethyl erzeugt, dieses wiederum mit Alkohol Aether bildet, welcher im Chlorstrom in Dichloraether übergeht. Dieser Dichloraether würde aber mit noch vorhandenem Alkohol Monochloracetal geben, welches durch Chlor weiter substituirt, in Di- und Trichloracetal übergeführt wird.

Dieses Trichloracetal nun, wird allgemein angenommen, ist gegen das in grosser Menge vorhandene Salzsäuregas sehr unbeständig und erfährt sofort mit diesem Spaltung in Chloraethyl und Chloralalkoholat.

Um die Richtigkeit dieser Ansichten, namentlich aber die erwähnte Einwirkung der Salzsäure auf Trichloracetal zu untersuchen, wurde letzteres auf die von Wurtz und Frapolli[1]) angegebene Methode dargestellt, nämlich durch mehrtägiges Kochen von Tetrachloraether mit absolutem Alkohol. Die Ausbeute war eine befriedigende.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1872, S. 438.

Indessen ergab der Versuch, dass Salzsäure auf dieses Trichloracetal nicht einwirkt und dasselbe auf keine Weise in Chloralalkoholat umgesetzt wird.

Weder beim Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte, noch auch gesättigt mit diesem Gase beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180°, noch endlich bei längerem Einleiten von Salzsäure in siedendes Trichloracetal konnte eine Veränderung des Letzteren wahrgenommen werden.

Schliesslich wurde noch Trichloracetal in Petroleum-Benzin gelöst und in dies Gemisch ein Chlorstrom geleitet, um die entstehende Salzsäure in statu nascendi wirken zu lassen. Doch auch hierdurch erlitt das Trichloracetal keine Veränderung.

Diese Versuche sprechen demnach gegen die obige Theorie, nach welcher dem Trichloracetal bei der Bildung des Chlorals eine wichtige Rolle zuertheilt wird.

Zwar ist von Paterno[1]) und Krey[2]) als Trichloracetal ein fester, vielleicht mit dem flüssigen isomerer, bei 83° schmelzender Körper beschrieben worden, welcher durch Einwirkung von Chlor auf verdünnten Alkohol gewonnen wurde, doch spricht gegen dessen Umsetzungsfähigkeit mit Salzsäure schon seine Bildungsweise, indem letzteres Gas bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol in Menge entwickelt, ihn sogleich in Chloralalkoholat überführen müsste.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 150. S. 255.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1876. S. 474.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt; meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Jacobsen, spreche ich hier meinen Dank aus, für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung.